

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭55-59107

⑤Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号	⑬公開 昭和55年(1980)5月2日
A 61 K 7/06		7432-4C	発明の数 2
7/13		7432-4C	審査請求 未請求
D 06 L 1/00		7921-4L	
D 06 M 15/00		7107-4L	

(全 19 頁)

⑩繊維質物質処理用組成物

⑪特 願 昭54-117836  
 ⑫出 願 昭54(1979)9月13日  
 優先権主張 ⑬1978年9月13日 ⑭フランス  
 (F.R.) ⑮7826343

⑯發明者 ギュイ・バンルルブルグ  
 フランス国クレイユースーイ・  
 ビルボーデ・リュ・ドウ・ジエ  
 ネラル・ドウ・ゴール (番地なし)

⑯發明者 アンリ・スバグ  
 フランス国パリ・リュ・エルラ

ンジユ26

⑯發明者 アレクサンдре・ジイスマン  
 フランス国パリ・リュ・ジョル  
 ジエ・ファストマン 6

⑯發明者 クロード・ドゥビフ  
 フランス国ベルサイユ・アレ・  
 ドウ・コムメルス・ギュヤンク  
 ル 1

⑯出願人 ロレアル  
 フランス国パリ・リュ・ロワイ  
 ヤル 14

⑯代理人 弁理士 浅村皓 外4名

明細書

1. 発明の名称

繊維質物質処理用組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 水性組成物の形であつて少なくとも一つのカテオン系ポリマー、少なくとも一つのアニオン系ポリマー、少なくとも一つのアルカリ金属塩および非イオン系であるかまたは一つまたは一つ以上の非イオン系基に加えて一つまたは一つ以上のカルボキシルまたはカルボキシレート基を含む少なくとも一つの界面活性剤を含むことを特徴とする繊維質物質の処理に好適な組成物。
- (2) 組成物が5ないし8のpHを有する特許請求の範囲第(1)項に記載の組成物。
- (3) カテオン系ポリマーおよびアニオン系ポリマーがそれぞれ0.25ないし3重量%の量で存在する特許請求の範囲第(1)項に記載の組成物。
- (4) アルカリ金属塩が0.25ないし8重量%の量で存在する特許請求の範囲第(1)ないし(3)項の何れかの項に記載の組成物。

(5) 界面活性剤が1ないし50重量%の量で存在する特許請求の範囲第(1)ないし(4)項の何れかの項に記載の組成物。

(6) カテオン系ポリマー対アニオン系ポリマーの比率がカテオン系単位の当量対アニオン系単位の当量の比率で表わして5:1ないし0.04:1である特許請求の範囲第(1)ないし(5)項の何れかの項に記載の組成物。

(7) アルカリ金属塩がハロゲン化物、硫酸塩、酢酸塩または乳酸塩である特許請求の範囲第(1)ないし(6)項の何れかの項に記載の組成物。

(8) 繊維質物質の処理方法において特許請求の範囲第(1)ないし(7)項の何れかの項に記載する組成物をそれに適用することを含む処理方法。

(9) 運用後物質に水を加えてポリマーを物質上に沈殿させる特許請求の範囲第(8)項に記載の方法。

(10) 組成物が洗髪剤、着色用製品、洗髪の前後、着色または漂白の前後またはパーマネントウェーブかけの前後に適用すべき意図のゆすぎ剤、プラスチックかけ用ゆすぎ剤または再組織化用ゆすぎ剤の形

である人間の毛髪処理のための特許請求の範囲  
第(8)項に記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は繊維、特に毛髪または編織物繊維の処理に使用されるポリマーをベースにした組成物に関するものである。さらにこれらの物質を洗浄しまたは染色するための組成物に関するものである。

多數の組成物、特にアニオン系ポリマーまたはカチオン系ポリマーの何れかを含む化粧用組成物が知られており、それらの目的は処理される物質の性質を変性することである。

同時に、一つまたは一つ以上のアニオン系ポリマー、一つまたは一つ以上のカチオン系ポリマー、アルカリ金属塩および一つまたは一つ以上の非イオン系界面活性剤または一つまたは一つ以上のカルボキシルまたはカルボキシレート基を非イオン系基に付加して含む界面活性剤即ち一つまたは一つ以上のカルボキシルまたはカルボキシレート基によって置換される非イオン系界面活性分子を含む組成物によつて繊維質物質を処理することが基

特開 昭55-59107(2)  
だ有利であることを我々は発見した。

事実、この組成物の使用によつて、例えば毛髪にウエーブセットの保持、強さまたは光沢と同時に柔軟性と梳き易さを与えることが可能である。との組合せによつて処理した編織物繊維もまた柔軟性と良好な把持力の価値ある性質を有する。

これらの組成物は均質でそして安定を利点を示す; それらを水で薄めまたは毛髪または編織物材料をゆすぐ場合には、それらはそれらの物質上にポリマーを沈殿する。

ある場合には、形成することがある沈澱の溶解問題は有機溶剤またはアニオン系界面活性剤のような適当な溶解剤の使用および出の適切な調節によつて解決することができる。本発明に従つてアルカリ金属塩および非イオン系界面活性剤または非イオン系基のほかに一つまたは一つ以上のカルボキシルまたはカルボキシレート基を含む界面活性剤の使用によつて、上記の溶解剤だけを使つ場合に要求される出よりも低く、そして実質的に中性に近く、望ましくは5ないし8である出におい

3

4

て均質でありそして安定な組成物を得、その組成物は水による稀釈によつてポリマーの沈澱を生じることが可能であることを我々は発見した。

従つて本発明は毛髪および編織物繊維の処理に使用する意図を持ちそして少なくとも一つのアニオン系ポリマー、少なくとも一つのカチオン系ポリマー、少なくとも一つのアルカリ金属塩および少なくとも一つの非イオン系界面活性剤または非イオン系基のほかに一つまたは一つ以上のカルボキシルまたはカルボキシレート基を含む界面活性剤を含み使用するのに適した組成物を提供する。

本発明はまた本発明の組成物を使用する毛髪または編織物材料を処理する方法を提供する。

本発明の組成物は一般に5ないし8の出を有する。

カチオン系およびアニオン系ポリマーは望ましくはそれぞれ0.25ないし3重量%の量で存在し、アルカリ金属塩は0.25ないし8重量%の量で存在しそして前記の界面活性剤は1ないし50重量%、望ましくは5ないし25重量%の量で存在す

る。

本発明に従つた組成物中に存在する前記のカチオン系ポリマー対アニオン系ポリマーの比率はカチオン系単位の当量対アニオン系単位の当量の比率で表現して望ましくは5ないし0.4、特に3ないし0.5である。

本発明に従つた特に望ましいアルカリ金属塩はナトリウム、カリウムまたはリチウム塩である。これらの塩はなからんずく塩化物および臭化物のようなハロゲン化物、硫酸塩、または酢酸塩または乳酸塩のような有機酸の塩から選ばれる。

本発明に従つた特に望ましいアニオン系ポリマーは巻基を水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムのようなアルカリ、またはトリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパン-1-オルまたは2-アミノ-2-メチルプロパン-1-ジオールのようなアミンによつて中和した後に、上記のアルカリ金属塩および界面活性剤の存在において、例えば $\frac{1}{0.25}$ ないし $\frac{8}{3}$ ないし30の重量割合で水に可溶性でなければならないポリマ

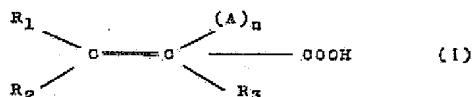
5

6

ーである。

本発明に従つて使用することができるアニオン系ポリマーはその鎖中にいくつかのカルボン酸基を含有するポリマーを含む。

カルボン酸基は不飽和モノーまたはジーカルボン酸によって、次式に相当するモノマーとして一般に与えられる：



式中のnは0または1ないし10の整数であり、nはもしもnが1よりも大きい場合には不飽和基および/または隣接するメチレン基の炭素原子に、直接かまたは酸素または硫黄のような異種原子を経て結合するメチレン基を表わし、R<sub>1</sub>は水素原子またはフェニルまたはベンジル基を表わし、R<sub>2</sub>は水素原子または低級アルキルまたはカルボキシル基を表わしそしてR<sub>3</sub>は水素原子、低級アルキル基、OH<sub>2</sub>-COOH基またはフェニルまたはベンジル基を表わす。

7

リアルキレングリコールにグラフト結合し、そして場合によつては交叉結合する。そのようなポリマーは、特に、フランス特許第1,222,944号およびドイツ特願第2,330,956号中に記載されている；場合によつてはヨー-アルキル化および/または-ヒドロキシアルキル化アクリルアミド単位をその鎖中に含む型のコポリマー、特にルクセンブルグ特願第75,370号および第75,371号中に記載され、またはクオドラマー-5の名によつてアメリカンシアナミドによつて販売されるもの；

その鎖中に酢酸またはプロピオン酸ビニル単位および場合によつてはアリルまたはメタアリルエスチル、ビニルエーテルまたは少なくとも5個の炭素原子を含むような長い炭化水素鎖を有する飽和カルボン酸のビニルエスチルのようなその他のモノマーからの単位を含むもののようなクロトン酸から誘導されるコポリマー、これらのコポリマーについては場合によつてはグラフト結合しそして交叉結合することが可能である。そのようなポリマーはなかんずく、フランス特許第1,222,944；

特開昭55-59107(3)

上掲の式において低級アルキル基は主として1をもつて4個の炭素原子を有する基、特にメチルまたはエチルを表わす。

本発明に従つた望ましいアニオン系ポリマーは；アクリルまたはメタクリル酸のホモポリマーまたはコポリマーで、特にペルシコル<sup>®</sup>またはEの名によつてアライドコロイド社から販売され、またはクルトラホールド8の名によつてテバガイヤー社から販売される製品；アクリル酸およびアクリルアミドのコポリマーでレーテン421、

423または425の名によつてヘーキュールズから販売されるそれらのナトリウム塩の形のもの；およびハイダーゲン<sup>®</sup>の名によつてヘンケルによつて販売されるアクリルまたはメタクリル酸/ビニルアルコールのコポリマー；

上記の酸とエチレン、ビニルベンゼン、ビニルおよびアリルエスチルおよびアクリルまたはメタクリル酸エスチルのようを不飽和モノエチレン系モノマーとのコポリマーで、そのコポリマーは場合によつてはポリエチレングリコールのようをボ

8

1,580,545；2,265,782；2,265,781および1,564,110各号中に記載される。この種類に属する市販高品質はソシエテナショナルステーナーによつて販売される28-29-30および26-13-14樹脂である；および

マレイン酸、マル酸およびイタコン酸またはその酸無水物とビニルエスチル、ビニルエーテル、ヘロゲン化ビニル、フェニルビニル誘導体およびアクリル酸およびそのエスチルとから誘導されるポリマー、これらのポリマーは、特に、米国特許第2,047,398；2,723,248および2,102,113各号および英國特許明細書第837,805号中に記載されそして特にゼオタルアニリンによつてガントレツAHまたはBの名でまたはモンサントによつてEMA 1325の名で販売される；この種類に属するポリマーはフランス特願第76/13,929号および76/20,917号中に記載されるマレイン酸、シトラコン酸またはイタコン酸の無水物とアリルまたはメタアリルエスチル、場合によつてはそれ

10

らの鎖中にモノエステル化したまたはモノアミド化したアクリルアミドまたはメタクリルアミド基を含む、とのコポリマーである。

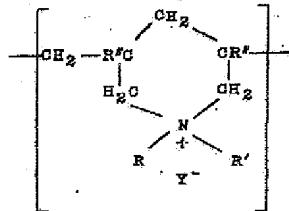
カチオン系ポリマーはポリアミンまたは第四ポリアンモニウム型のポリマーであつて、アミンまたはアンモニウム基はポリマー鎖の一部を形成するかまたは後者に結合される。

本発明に従つて使用できるこの型のポリマーには、ガフタート、例えば「ガフタート734または755」の名でガフター・ボレーション社によつて販売されるようなビニルビロリドン/アミノアルコールアクリレートコポリマー（これは四級化されていてもまたはいかなくてもよい）、これについてはより詳細に、特に、フランス特許第2,077,143号中に記載されている；フランス特許第1,492,597号中に記載され、そして特許J.R.-125、J.R.-400およびJ.R.-30MのようにJ.R.の名でニオンカーバイドコーポレーション社によつて販売されるポリマーのような第四アンモニウム基を含むセルロー

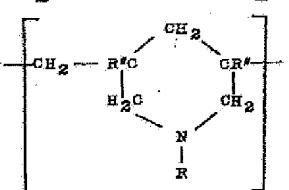
スエーテル誘導体を含む。

特に貴重な結果を与えるカチオン系ポリマーには次のものを含む：

1) 式(I)または(I')：



(I)



(I')

(式中 R<sup>2</sup> は水素またはメチルを表わし、R<sup>1</sup> および R<sup>1</sup>' は互に独立してないし 2-2 個の炭素原子を有するアルキル基、アルキル基が複数しくは 1 本いし 5 個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基、

または低級アミドアルキル基を表わし、または R<sup>1</sup> および R<sup>1</sup>' は共に、それらが共に付着している窒素原子と一箇になつてペペリジニルまたはモルフォリニルのような複素環式基を表わし、そしてそれは奥化物、塩化物、酢酸塩、ほう酸塩、くえん酸塩、酒石酸塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、硫酸塩または磷酸塩のようなアニオンである）に相当する単位を含む本ポリマーのような 20,000 をいし 3,000,000 の分子量を有する水溶性環状ポリマー。

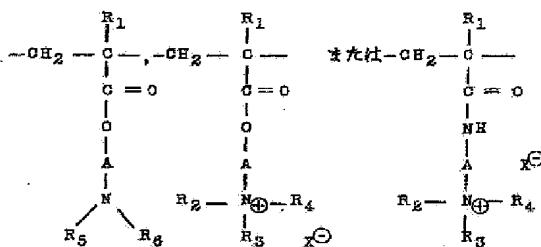
上に定義した第四アンモニウムポリマー中、より一層望ましいものは 10,000 よりも少ない分子量を有する塩化ジメチルジアリルアンモニウムホモポリマーでこれはメルクタート 100 の名で販売されており、および 50,000 よりも多い分子量を有しメルクタート 550 の名でメルクから販売されている塩化ジメチルジアリルアンモニウムとアクリルアミドとのコポリマーである。

これらの環状ポリマーはフランス特許

第2,080,759号およびその追加特許証明書

第2,190,406号中に記載されている。

2) アクリル酸またはメタクリル酸から誘導されそして次の単位を含むホモポリマーまたはコポリマー：



但し R<sub>1</sub> は R または CH<sub>3</sub> であり、A は 1 ないし 6 個の炭素原子を有する線状または枝分れのアルキル基または 1 ないし 4 個の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基であり、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は同一または異つていて 1 ないし 18 個の炭素原子を有するアルキル基またはベンジル基を表わし、R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> は R または 1 ないし 6 個の炭素原子を有するアルキルであり、そして Z<sup>-</sup> はメトサル

フェートアニオンまたは塩化物または臭化物の上  
をハイドロキシル基を表わす。

使用することができるコモノマーまたはコモノ  
マー類は次のものを含む：アクリルアミド、メチ  
ルアクリルアミド、ジアセトシアクリルアミド、  
ヨーアルキル化アクリルアミドおよびメタクリル  
アミド、低級アルキルアクリレートまたはメタクリ  
リレート、ビニルビロリドンおよびビニルエステ  
ル；これらのものはフランス特許第2,189,434号  
中に記載されるようにグラフト結合または交叉  
結合することができる。

言及しうるそれ以上の実例は：

ソシエテヘーキュールズによつてレーテン205、  
210、220および240の名によつて販売さ  
れるアクリルアミドとメタクリロイル-オキ  
シエチル-トリメチルアンモニウムメスルフア  
ートとのコポリマー；および

ナショナルスターによつてカトレックスの名  
で販売されるアミノエチルアクリレートホスフェ  
ート／アクリレートコポリマー、および米国特許

15

ール、エステルおよび／またはウレタン基の  
形で存在する；これらのポリマーおよびそれ  
らの調製方法はフランス特許第2,162,025号  
中に記載されている)。

b) 式-A-Z<sub>1</sub>-A-Z<sub>1</sub>-(N)のポリマー、  
(式中Aは2個の一般に末端のアミノ基、望  
ましくは-NH-を含む基を表わし、そして各Z<sub>1</sub>はZ<sub>1</sub>が少なくてとも1回はB<sub>1</sub>'を表わ  
すような記号B<sub>1</sub>またはB<sub>1</sub>'を表わし；B<sub>1</sub>は  
主鎖中に7個までの炭素原子を有する直鎖ま  
たは分枝のアルキレンまたはヒドロキシアル  
キレン基である2個の基を表わし、そしてB<sub>1</sub>'  
は直鎖または分枝のアルキレン基である2個の  
基であつてこれは7個までの炭素原子を主  
鎖中に有し、一つまたは一つ以上のヒドロキ  
シリ基によつて置換されまたは置換されずそ  
して一つまたは一つ以上の鎖状窒素原子によ  
つて中断され、窒素原子は任意に1ないし4、  
望ましくは4個までの炭素原子を有するアル  
キル鎖によつて置換され、場合によつては該

特開昭55-59107(5)  
第3,372,149号中に記載される製品または化  
粧品成分辞典中にクオーター-ニウムと称されてい  
るポリマーである。

3) カテオン系ポリマーでこれらは：

a) 式-A-Z-A-Z-(N)のポリマー、

(式中Aは2個の一般に末端のアミノ基、望  
ましくは-NH-を含む基を表わし、そしてZは記号BまたはB'を表わし；BおよびB'  
は同一または異なるもので、二個の基を表わ  
しこれは主鎖中に7個までの炭素原子を含む  
直鎖または分枝のアルキレン基で、一つまた  
は一つ以上のヒドロキシリ基によつて置換  
されまたは置換されずそしてまた酸素、硫素  
および硫黄原子に加えて1ないし3個の芳香  
族および／または複素環式環を含むことがで  
き、酸素、硫素および硫黄原子はエーテル、  
チオエーテル、スルホキシド、スルホン、ス  
ルホニウム、アミノ、アルキルアミノ、アル  
ケニルアミノ、ベンジルアミノ、酸化アミン、  
第四アンモニウム、アミド、イミド、アルコ

16

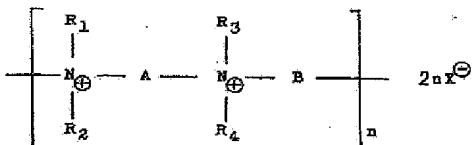
素原子によつて中断されそして義務的に一つ  
または一つ以上のヒドロキシリ基および／または  
カルボキシリ基を含む。

c) 第四アンモニウム塩および上のa) および  
b) の下に示した式例および例のポリマーの  
酸化から生じる生成物、一般にA中の少なく  
とも一つの第三アミノ基が酸化アミン基に転  
化したもの。

式例のポリマーおよびそれらの製造方法は  
フランス特許第2,280,361号中に記載さ  
れている。

式-A-Z-A-Z-側のポリマーは法  
蘭ス特許第2,162,025号中に記載される  
ようにして製造することができる。

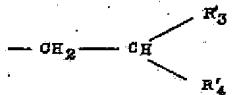
4) 次式の第四ポリアンモニウム化合物：



17

18

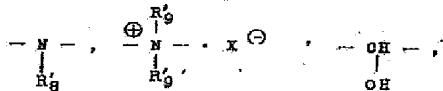
式中  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  および  $R_4$  は同一または異つて  
きり、最大で 20 個の炭素原子を含む脂肪族、脂  
環式またはアリール脂肪族基、または低級ヒドロ  
キシ脂肪族基を表わし、または別法として  $R_1$  か  
および  $R_2$ 、および/または  $R_3$  および  $R_4$  は一緒に  
なつてそれらが結合している炭素原子と、場合に  
上つては炭素以外の第二の異種原子を含む複素環  
式環を形成し、または別法として  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$   
および  $R_4$  は独立的に次の基を表わす：



(但し  $R'_4$  は水素または低級アルキルを表わしそ  
して  $R'_4$  は  $-\text{CN}$ 、または  $-\text{O}-\text{OR}'_5$ ,  $-\text{O}-\text{R}'_5$ ,  
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{O}-\text{N}- \\ | \\ R'_6 \end{array}$ ,  $-\text{O}-\text{O}-\text{R}'_7-\text{D}$  または  
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{O}-\text{NH}-\text{R}'_7-\text{D} \end{math> を表わし、 $R'_5$  は低級アルキ  
ルを表わし、 $R'_6$  は水素または低級アルキルを表$

19

特開 昭55-59107(6)  
わし、 $R'_7$  はアルキレンを表わしそして D は四級  
アンモニウム基を表わす)、A および B は 2 ない  
し 20 個の炭素原子を含むポリメチレン基を表わ  
し、線状または枝分かれが可能でありそして飽和または  
不飽和であり、そして主鎖中に一つまたは一  
つ以上の芳香族環を含んで  $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$  の  
ような基を与える、または一つまたは一つ以上の基  
Y を含んで  $-\text{CH}_2-\text{Y}-\text{CH}_2-$  基を与える。(但し  
Y は O, S, SO, SO<sub>2</sub>, —S—S—,

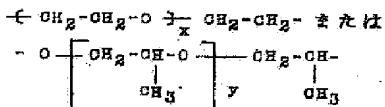


を表わし、 $\text{x}^\ominus$  は無機または有機酸から誘導され  
るアニオンを表わし、 $R'_8$  は水素または低級アル  
キルを表わしそして  $R'_9$  は低級アルキルを表わす)、  
または別法として A および  $R_2$  および  $R_3$  はそれ

20

らが結合している 2 個の炭素原子と一緒になつて  
ビペラジン環を形成し、そして D はまた  
 $-(\text{CH}_2)_n\text{CO-D-OC}-(\text{CH}_2)_n-$  基を表わし、その際 D  
は次のものを表わす：

a) 式  $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$  のグリコール基 (式中 Z  
は線状または枝分れした炭化水素基または次  
式に相当する基を表わす)：



(但し x および y は 1 ないし 4 の整数を意味  
して個々の重合度 (与えられる分子量) を  
表わし、または 1 ないし 4 の何れかの数を意  
味して平均重合度 (生成物中の) を表わす);

b) 式  $-\text{N}(\text{R})_2-$  のビペラジン誘導体のような  
ビス-第二ジアミン基；

c) 式  $-\text{NH-Y-NH}-$  (式中 Y は線状または枝分  
れした炭化水素基または 2 個の基

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  を表わす) のビス-

第一ジアミン基；または

d) 式  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$  のウレイン基。  
 $\text{x}^\ominus$  は塩化物または臭化物のようなアニオンであ  
り、そして D は分子量が 1,000 と 10,000 の  
間になるような数である。

この型のポリマーは特にフランス特許

第 2,320,330 および 2,270,846 各号、フ  
ランス特許第 76/20,261 および  
2,336,434 各号および米国特許第 2,275,780;  
2,375,853; 2,388,614; 2,454,547;  
3,206,462; 2,361,002 および  
2,271,378 各号中に記載されており、これら  
は参考としてここに編入する。

この型の他のポリマーは米国特許 3,874,870;  
4,001,432; 3,929,990; 3,966,904;  
4,005,193; 4,025,617; 4,025,627;  
4,025,653; 4,026,945 および  
4,027,020 各号中に記載されており、これら  
は参考としてここに編入する。

5) 案例によつてはアルキル化し交叉結合したポ

21

22

リアミノアミドでこれらは水溶性でありそして酸化合物をポリアミンと重結合して造るポリアミノ-ポリアミド(A)を交叉結合して得ることができる。酸化合物は、例えば(I)有機カルボン酸、(II)エチレン系二重結合を有する脂肪族モノ-またはジカルボン酸、(III)上述の酸のエステル、またましくは1ないし6個の炭素原子を有する低級アルカノールのエステル、および(IV)これらの化合物の二つまたは二つ以上の混合物である。ポリアミンはビス-第一またはモノ-またはジ-第二ポリアルキレン-ポリアミンである。このポリアミンの40または50モル%まではビス-第一アミン、またましくはエチレン-ジアミンによつて、またはビス-第二アミン、またましくはビペラジンによつて置き代えることができ、そして20モル%まではヘキサメテレン-ジアミンによつて置き代えることができる。交叉結合はエビハロゲノヒドリン、ジエボキシド、ジアンヒドリド、不飽和無水物またはビス-不飽和誘導体である交叉結合剤によつて達成することができ、交叉結合はポリアミノ-ポリア

ミド(A)のアミン基につき0.025ないし0.35分子の交叉結合剤、またましくはポリアミノ-ポリアミド(A)のアミン基につき0.025ないし0.2そして特に0.025ないし0.1分子の交叉結合剤を使用して一級に行う。これらのポリマーおよびそれらの調製は詳細にフランス特許第2,252,840号中に記してある。

そのような交叉結合したポリマーはまたましくは10重量%の濃度でゲルの形成なく水に溶け、そして25°Cにおける水中の10重量%溶液の粘度は少なくとも3センチポアズでありそして通常は3ないし20センチポアズである。

交叉結合せしめて場合によつてはアルキル化したポリアミノアミドは何等反応基を含まず、何等アルキル化性質を持たずそして化学的に安定である。

ポリアミノアミド(A)それ自身もまた本発明の組成物中に使用することができる。

6) 水溶性の交叉結合したポリアミノアミドであるアミノアミド(ム、上記した)を下記の交叉結

合剤の手段によつて得られそれは：

- (I) (I)ビス-ハロゲノヒドリン、(II)ビス-アセチニウム化合物側ジアミンのビス-ハロゲノアシル誘導体、および(III)ビス-(ハロゲン化アルキル)の化合物；
- (IV) (I)ビス-ハロゲノヒドリン、(II)ビス-アセチニウム化合物側ジアミンのビス-ハロゲノアシル誘導体、(III)ビス-(ハロゲン化アルキル)、(IV)エビハロゲノヒドリン、(V)ジエボキシド、または(VI)ビス-不飽和誘導体である化合物(IV)を二官能価化合物であつて化合物(IV)に対して反応性である化合物(V)と反応させて得るオリゴマー；および

7) 化合物(IV)またはオリゴマー(IV)の四級化によつて得られそして一つまたは一つ以上の第三アミン基を含む生成物で、これは全部または部分的にアルキル化剤(IV)、またましくはメチルまたはエチルクロライド、ブロマイド、イオダイド、サルフェート、メシレートまたはトシレート、塩化ベンジルまたはグリシドルに

よつてアルキル化することができる、交叉結合は一般にポリアミノアミドのアミン基につき0.025ないし0.35分子、特に0.025ないし0.2分子そしてさらに特に0.025ないし0.1分子の交叉結合剤によつて達成される。

これらの交叉結合剤およびこれらのポリマーそしてまたそれらの調製方法はフランス特許出願第2,368,508号中に記載されておりこれはここに参考として記入する。

7) ポリアルキレン-ポリアミンをポリカルボン酸で縮合させ続いてアジビン酸/ジアルキルアミノヒドロキシアルキル-ジアルキレントリアミンコポリマー(但しアルキル基は1ないし4個の炭素原子を含みそしてまたましくはメチル、エチルまたはプロピルを意味する)のよう二官能価剤によるアルキル化によつて生じる水溶性ポリアミノアミド誘導体；それらはフランス特許第1,583,563号中に記載される。

価値ある結果を得ることができる化合物はアジ

ビン酸／ジメチルアミノヒドロキシプロピルーザエチレントリアミンコポリマーでカルタレンテンP、P4またはP8の名によつてサンドーズによつて販売される。

8) 二つの第一アミン基と少なくとも一つの第二アミン基を含むポリアルキレンポリアミンをジグリコール酸または3ないし8個の炭素原子を有する飽和の脂肪族ジカルボン酸であるジカルボン酸と反応させ、ポリアルキレンポリアミン対ジカルボン酸のモル比を0.8:1ないし1.4:1とし、そして生じたポリアミドをエピクロロヒドリとエピクロロヒドリン対ポリアミドの第二アミン基のモル比0.5:1ないし1.8:1で反応させて得るポリマー：これらのポリマーは米国特許第3,227,615および2,961,347各号中に開示されており、これらは参考としてここに織入する。

特に価値のあるポリマーはヘルコセット57の名でハーキュールズインコーポレークテッドにより販売されそして25°Cにおける10重量%水溶液

特開昭55-59107(8)  
の粘度30cpsを有するポリマー、およびED170またはデルセット101の名でハーキュールズから販売されるものでこれはアジビン酸／エポキシプロピルジエチレントリアミンコポリマーである。

9) ポリアルキレンイミン、特に米国特許

第2,182,306; 2,53,696:

2,806,838および2,208,085各号中に詳述に記載されるポリエチレンイミンおよび米国特許第2,039,151号およびフランス特許第1,506,349号中に記載されるアルキル化またはアルコキシル化誘導体。

ポリエチレンイミンおよびそれらの誘導体でも普及しする製品はPEI 6, PEI 12, PEI 18, PEI 300, PEI 600, PEI 1200, PEI 1800およびPEI 6000、最後のものはポリエチレンイミンを酰化エチレンにより1:0.75の比率でアルキル化したものである、およびタイデクス14およびタイデクス16の名で販売されるもので後者は約1.06の密度および25°Cにおいて1000cpsより大きい粘度を有

27

28

する。これらのポリエチレンイミンはダウケミカルによつて販売される。上に言及した各種の特許はここに参考として織入する。

本発明に従つて使用できるその他のポリエチレンイミンはBABFによつて販売されるもので名称はポリミンP、これは約1.07の密度と20および50%強度の水溶液中のアルツクフィールド粘度10,000-20,000(20°Cおよび20rpmにおいて)を有する、ポリミンD、これは約1.06の密度と20および20%強度の水溶液中の粘度800-1,800cpsを有する、およびポリミンB、これは約1.07の密度と20および20%強度の水溶液中の粘度500-1,000cpsを有する。

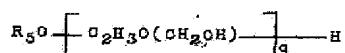
フランス特許第2,167,801号中に記載されるポリエチレンイミンと雄酸エチルとの反応から生じる生成物もまた使うことができる。

10) テトラエテレンベンタミンとエピクロルヒドリンとの結合から生じる生成物のようなポリアミンとエピクロルヒドリンとの結合から生じる水溶

性ポリマー。

11) ベルギー特許77/3,892中に記載してある型の第四ポリウレイン。

本発明に従つた組成物中に使用することが望ましい非イオン系界面活性剤中で普及しする生成物はジグリコールアミドのようなモノアルコール、アルクアージオール、アルキルフェノールまたはアルカノールアミドと次式： $R_4-CH(OH)-CH_2-O-(CH_2-CH(OH)-CH_2-O)_p-H$  [式中 $R_4$ は望ましくは7ないし21個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式またはアリール脂肪族基およびそれらの混合物を表わし、脂肪族鎖に対してはエーテル、チオエーテルまたはヒドロキシメチレン基を含むことが可能であり、または1ないし10(1および10を含む)の数である]に相当する生成物、この化合物はフランス特許第2,091,516号中に記載されている；式：

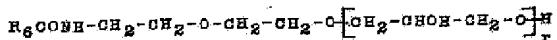


[式中 $R_5$ はアルキル、アルケニルまたはアルキ

29

30

ルアリール基を表わしそして  $\bar{x}$  は 1 ないし 10  
(1 および 10 を含む) の値を有する) に相当する  
生成物; および式:



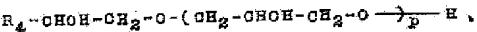
(式中  $R_6$  は線状または枝分れの、飽和または不飽和の脂肪族基、またはそのような基の混合物を表わし、これは場合によつては一つまたは一つ以上のヒドロキシル基を含むことができ、これは  $\bar{x}$  ないし 10 個の炭素原子を有しそして天然のまたは合成の源泉でよく、そして  $\bar{x}$  は 1 ないし 5 の整数または小数を表わす) に相当する生成物のようをグリシドールとの結合から生じる生成物である。結合は通常は異なる鎖長を持つ化合物の生産において生じるものであるから  $p$  ,  $q$  および  $r$  は一般に結合の平均度合に相当する平均値を表すことが察知できるであろう。

この種類に属するその他の化合物は  $\bar{x}$  ないし 18 個の炭素原子を含む線状または枝分れした脂肪鎖を有するポリエチレングリコールまたはポリ

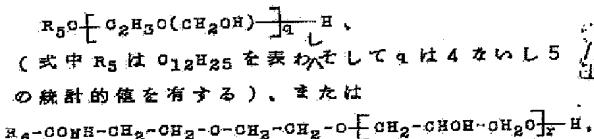
グリセロールのポリオキシエチレン化アルコールまたはアルキルフェノールまたはエステルである。

酸化エチレンおよび酸化プロピレンと、脂肪族アルコール、ポリオキシエチレン化脂肪酸アミド、ポリオキシエチレン化脂肪アミン、ソルビトールのポリオキシエチレン化脂肪酸エステルおよびシエクロースのポリオキシエチレン化脂肪酸エステルとの結合から生じる生成物である酸化エチレンおよび酸化プロピレンのコポリマーを挙げることもできる。

これらの非イオン系界面活性剤中でもより堅ましいものは次式に相当するものである:



(式中  $R_4$  は 2 ないし 12 個の炭素原子を有するアルキル基の混合物を表わしそして  $p$  は約 3.5 の統計的値を有する)。

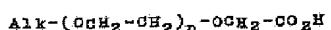


(式中  $R_6$  はラクリン酸、ミリスチン酸およびオレイン酸およびココナツ酸から誘導される基の混合物を表わしそして  $\bar{x}$  は 3 ないし 4 の統計的値を有する)。

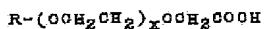
堅ましいオキシエチレン化またはポリグリセロール化した脂肪アルコールは約 10 モルの酸化エチレンを含むポリオキシエチレン化オレイルアルコール、約 12 モルの酸化エチレンを含むオキシエチレン化ラウリルアルコール、6 ないし 10 モルの酸化エチレンでオキシエチレン化したセテルアルコール、3 ないし 10 モルの酸化エチレンでオキシエチレン化したセテル/ステアリルアルコール、2, 10, 15 または 20 モルの酸化エチレンを含むステアリルアルコール、約 9 モルの酸化エチレンを含むオキシエチレン化ノニルフェノール、約 5.5 モルの酸化エチレンを含むオキシエチレン化オクタデカルフェノール、約 4 モルのグリセロールを含むポリグリセロール化オレイルアルコール、3 ないし 12 モルの酸化エチレンでポリオキシエチレン化した合成  $O_9-O_{15}$  脂肪アルコール、

約 5.0 モルの酸化エチレンを含むステアリン酸ポリオキシエチレン、約 2.0 モルの酸化エチレンを含むポリオキシエチレン化モノラクリン酸ソルビタン、および酸化エチレンとプロピレングリコールの重結合から生じる生成物である。

一つまたは一つ以上のカルボキシルまたはカルボキシレート基を非イオン系基に加えて含む使用可能の界面活性剤中、管及できるのは、特に、ポリグリセリルカルボキシレート、および式:



(式中置換基  $Alk$  は 1 ないし 18 個の炭素原子を有する線状脂肪族鎖に相当しそして  $\bar{x}$  は 5 ないし 15 の整数である) に相当するポリグリコールエーテルのカルボン酸で、これらの化合物は遊離酸またはそれらの塩の形である、および特にアキガ RLM 100 の名によつてテクニイによって販売される式:



(式中  $R$  は  $O_{12}-O_{14}$  アルキル基の混合物でありそして  $\bar{x}$  は 10 に等しい) の生成物のようを製品で

ある。

特に、良好な効果が染めたまたは縮した毛髪に對して得られ、本発明に従つた組合わせは事実自然のままの毛髪の外觀および状態を回復させることが可能である。

特開 昭55-59107(10)

本発明に従つた組成物は塗ましくは水性でありそしてそれとして上に普及した種々の繊維物質の処理の目的に使用ことができる。しかし、それらはまたエタノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコールおよびメトキシ-、エトキシ-、プロポキシ-およびブロキシエタノールのようなないし8個の炭素原子を有するアルカノール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールおよびジエチレングリコールモノエチルエーテルのようなアルキレングリコール類、およびまたエチレングリコールモノメチルエーテルまたはモノエチルエーテルの酢酸エステルおよび脂肪酸のエスチルのようなエスチル類およびイソプロピルミリステートまたはパルミテートのような低級アルコール類のような有機溶剤を含むこともできる。これらの溶剤は一般に0.5ないし30重量%の量で存在する。

組成物は上に述べた成分に加えて繊維物または毛髪処理用組成物中に通常使用する助剤を含むこと

35

36

とができる。

それらは、特に、香料、染料（その目的は組成物それ自身または毛髪または繊物の着色の何れも可能である）、防腐剤、金属イオン封鎖剤、増粘剤、乳化剤、柔軟剤、相変剤および気泡安定剤を予想される用途に応じて含むことができる。

処理する材料を染めるために用いる染料は周知のジアミン、アミノフェノールまたはフェノール型のような酸化染料、および直接染料、ニトロベンゼン染料、インダミン、インドアニリン、インドフェノールをさらにこれらの化合物のロイコ誘導体のようなその他の酸化染料を含み、これらの種々の型の染料は単独または混合物として使われる。

本発明に従つた組成物は塗ましくは洗滌用に用いる。

化粧用には、それらは、例えば洗髪剤の形が可能であるが、しかしそうした着色製品、洗髪の前後、着色または漂白の前後またはパーマネントウェーブ掛けの前後に適用すべき塗ましくは乳剤（ lotion ）、

プラツンかけ用塗ましくは乳剤、スタイルおよび再組織化用塗ましくはゲルの形にすることもできる。

これらの組成物中に使用することができる香料は化粧用に受容しうる香料である；それは一般に0.1ないし0.5重量%の量で存在する。

酢酸、乳酸、くえん酸および糖酸およびアンモニアおよびモノ-ジ-またはトリ-エタノールアミンのようなアルカリ化剤または酸性化剤を組成物に加えることができる。

下記の実施例はさらに本発明を例解する；別記しない限り各は重量によつて示す。

アニオン系ポリマーは水酸化ナトリウムによつて100%中和する。

#### 実施例1

次の組成物を造る：

ガントレツツ R 425 の名で販売される アニオン系ポリマー	2.14%
PAA-R2 と称されるカチオン系ポリマー	0.96%
TA-1 と称される非イオン系界面活性剤	12.5%
NACG	4%
水十分を量	

37

38

カチオン系単位の当量対アニオン系単位の当量の比率は3でありそして出は6に等しい。

この均質組成物は洗髪剤として使われる；濡らせた後に汚れた髪に適用すると、それは穂やかな泡を生じる。

湿度があると、髪はとくとくして手触りが柔かである。

乾くと、髪は把握性良く、なめらかで柔軟な感触を有しそして甚だ彈力性があり甚だかさ高くそして極めて処理しやすい。

体裁を整えた後は髪の体裁は引締まりそして把握しやすくそして髪はつやがある。

次の第I表中に例解する組成物によつても同様の結果を得る：

## 実施例5

下記の組成を有する洗髪剤を造る：

ガントレツツヨウ425の名で販売される アニオン系ポリマー	1.97%
PAA-1と称されるカチオン系ポリマー	1.03%
TA-1と称される非イオン系界面活性剤	12.5%
NaCl	2%
水 十分量	100

出は6であつてカチオン系ポリマー/アニオン系ポリマーの当量比は0.66に等しい。濡らせた後に汚れた髪に適用した場合、穂やかな泡の形成が観測できる。

濡つているときは、髪は梳き易い。

乾いているときは、髪は把握性よくそして弾力性がありそして髪の頂はかさ高である。

髪の体裁は把握しやすくそして髪は柔軟である。

種々のポリマーの割合を次のような具合に修正して同様の結果を得る。

実施例	アニオン系 ポリマー	カチオン系 ポリマー	NaCl	アルカリ 金属塩	界面活性剤	当量 当量	ガントレツツ ヨウ425の 当量	
							PAA-R2	TA-1
2	ガントレツツ ヨウ425	2.04	PAA-R2	0.96	TA-1	12.5	NaCl	4
3	ガントレツツ ヨウ425	1.56	PAA-R2	1.44	TA-1	12.5	NaCl	4
4	ガントレツツ ヨウ425	1.57	PAA-R2	1.43	TA-1	12.5	NaCl	6

実施例	アニオン系 ポリマー	カチオン系 ポリマー	NaCl	アルカリ 金属塩	界面活性剤	当量 当量	ガントレツツ ヨウ425の 当量	
							PAA-R1	TA-1
6	ガントレツツ ヨウ425	1.67	PAA-R1	1.33	TA-1	12.5	NaCl	4
7	ガントレツツ ヨウ425	0.89	PAA-1	2.1	TA-1	12.5	NaCl	4
8	ガントレツツ ヨウ425	2.15	PAA-1	0.85	TA-1	12.5	NaCl	4

実施例6および7の組成物のHはそれぞれ5.9  
および5.7に等しい。

## 実施例9から62まで

次の第1表は本発明を実施する他の方法を例示する意図である。

本表はアニオン系ポリマー、カチオン系ポリマー、界面活性剤およびアルカリ金属塩の性質、およびカチオン系単位の当量対アニオン系単位の当量の比率を示す。前掲の表のように100gに適りあげるために加えた水は総ての場合本表中に含めてない。

洗剤として使用した組成物は上に報告したものと、特に溼つたときの髪の梳き易さと柔軟さ、および乾いたときの髪の彈力性と柔軟さ、および髪の体積はかさ高と、引摺りと良好な把握性がある点に関しては同様の結果を与えた。通常の貯蔵条件下で総てこれらの組成物は均質で安定である。

## 第 二 表

実施例番号	ポリマー名	カチオン系	界面活性剤	アルカリ金属塩	ガラス形成系 当量比	
					当量	当量
9	ガントレツツエス425	2.5	AZA-1	0.5	TA-1	12.5
10	ガントレツツエス425	2.16	AZA-1	0.84	TA-1	12.5
11	ガントレツツエス425	1.9	PAQ-R1	1.1	TA-1	12.5
12	ガントレツツエス425	1.4	PAQ-R1	1.6	TA-1	12.5
13	ガントレツツエス425	0.68	PAQ-R1	2.52	TA-1	12.5
14	ガントレツツエス425	0.89	PAQ-R1	2.1	TA-1	12.5
15	ガントレツツエス425	2.15	PAQ-1	0.85	TA-1	12.5
16	ガントレツツエス425	1.68	PAQ-1	1.32	TA-1	12.5
17	ガントレツツエス425	1.69	PAQ-RA-1	1.3	TA-1	12.5
18	ガントレツツエス425	1.18	PAQ-RA-1	1.82	TA-1	12.5
19	ガントレツツエス425	0.53	PAQ-RA-1	2.47	TA-1	12.5
20	ガントレツツエス425	1.57	PAQ-RA-2	1.43	TA-1	12.5
21	ガントレツツエス425	1.06	PAQ-RA-2	1.94	TA-1	12.5
22	ガントレツツエス425	0.46	PAQ-RA-2	2.54	TA-1	12.5
23	ガントレツツエス425	1.5	PAQ-2	1.5	TA-1	12.5
24	ガントレツツエス425	2.12	PAQ-2	0.89	TA-1	12.5
25	ガントレツツエス425	1.88	AZA-2	1.12	TA-1	12.5
26	ガントレツツエス425	1.36	AZA-2	1.84	TA-1	12.5
27	ガントレツツエス425	0.66	AZA-2	2.34	TA-1	12.5
28	ガントレツツエス425	0.46	PAQ-RA-3	2.54	TA-1	12.5
29	ガントレツツエス425	1.06	PAQ-RA-3	1.94	TA-1	12.5
30	ガントレツツエス425	1.57	PAQ-RA-3	1.43	TA-1	12.5
31	ガントレツツエス425	0.46	PAQ-RA-3	2.54	TA-1	12.5
32	ガントレツツエス425	1.71	PAQ-2	1.29	TA-1	12.5
33	ガントレツツエス425	1.19	PAQ-2	1.81	TA-1	12.5
34	ガントレツツエス425	0.54	PAQ-2	2.46	TA-1	12.5
35	SMA 1,000	1.39	PAQ-1	1.61	TA-2	10
36	SMA 1,000	0.56	PAQ-1	2.42	TA-2	10
37	SMA 1,000	1.10	AZA-1	1.9	TA-2	10
38	SMA 1,000	1.76	AZA-1	1.24	TA-2	10
39	SMA 1,000	1.76	AZA-1	1.24	アリコカル ラブル (11-23E)	10

40	SMA 1,000	1.1	PAA-1	1.9	シリエチレノ ジリゴーネ ラウリル エーテル [11-120M]	10	NaCl 4 1
41	SMA-1,000	0.64	PAA-RA-2	2.36	"	10	NaCl 4 1
42	SMA-1,000	0.68	PAA-RA-3	2.32	"	10	NaCl 4 1
43	SMA-1,000	1.7	PAQ-2	1.3	"	10	NaCl 4 1
44	アリストブレンクスA	2.7	AZA-1	0.3	界面活性剤 10g	10	NaCl 4 1
45	アリストブレンクスA	1.96	PAA-RA-3	1.04	"	10	NaCl 4 1
46	アリストブレンクスA	2.38	PAA-RA-3	0.62	"	10	NaCl 4 0.5
47	アリストブレンクスA	1.96	PAA-RA-3	1.04	"	10	NaCl 4 1
48	SMA-1,000	1.2	PAQ-1	1.76	"	10	NaCl 4 1
49	ガントレツツエB 425	1.54	PAA-1	1.46	TA-3	10	NaCl 4 1
50	ペルシコルK11	1.42	PAQ-2	1.56	TA-1	10	NaCl 4 1
51	28-29-30	2.38	PAA-1	0.62	界面活性剤 10g	10	NaCl 4 1
52	アリストブレンクスA	1.92	PAA-RA-2	1.08	"	10	NaCl 4 1
53	アリストブレンクスA	2.44	PAQ-1	0.56	"	10	NaCl 4 1
54	アリストブレンクスA	2.68	PAQ-2	0.32	"	10	NaCl 4 1
55	ガントレツツエB 425	1.06	PAA-RA-3	1.94	TA-5	10	NaCl 4 1
56	ガントレツツエB 425	1.5	PAA-1	1.5	BRIJ 35	10	NaCl 4 1
57	ガントレツツエB 425	1.05	PAA-RA-3	1.95	BRIJ 35	10	NaCl 4 1
58	アリストブレンクスA	2.36	PAA-1	0.64	界面活性剤 10g	10	NaCl 4 1
59	ガントレツツエB 425	2.12	PAQ-2	0.88	TA-3	10	NaCl 4 1
60	ペルシコル K11	1.44	PAQ-2	1.56	TA-1	10	NaCl 4 1
61	28-29-30	2	PAA-RA-3	1	界面活性剤 10g	10	NaCl 4 1
62	ハイドアンダ	2.5	ボリクオート H	0.5	アクリルル 100	10	NaCl 4 0.2

(45)

実施例 6.3

次の組成物を造る：

ペルシコルK11の名で販売される  
アニオン系ポリマー

1g

PAQ-3と称されるカチオン系ポリマー

2g

TA-1と称される界面活性剤

10g

NaCl

4g

水 十分量 100

りそして上記と同様を具合に變にして有利な化  
粧品的性質を与える。

この組成物は洗髪剤として使う。髪に適用後、  
留つているときは髪に柔軟性を与えそして髪は被  
き易い。

乾いていると、髪は把握性よくそして柔かい感  
触でそして彈力がありそして甚だ処理しやすい。

この組成物中の TA-1と称する界面活性剤を  
TA-2と称する界面活性剤で置き代え、それ以外  
の化合物とその割合を同一にした場合、同様の結  
果が観測される。

実施例 6.4から7.1まで

次の第Ⅱ表は本発明の範囲に入る他の組成物を  
例解する意図である；これらの組成物は均質であ

実施例番号	ポリマー	アニオン系 カチオン系	界面活性剤 金属塩	ガラガラ系の モル比/アミン 当量比	
				PAQ-3	NaCl
64	ハイドロゲン	1.8	PAQ-3	1.2	NaCl 10
65	ハイドロゲン	2	PD170	1	TA-1 6 BSE 20 2
66	ハイドロゲン	1.7	755	1.3	PAQ-3 10 NaCl 10
67	ペルシコルK11	2	PAQ-3	1	TA-1 10 BSE 100 10
68	ペルシコルK11	2	PAQ-3	1	PAQ-3 100 NaCl 10
69	ペルシコルK5	0.5	カーブ クス	2.5	PAQ-3 100 NaCl 10

48

る強度を上ひぬにおいてカチオン系ポリマーの溶液だけで処理をした対照実験試料よりも著しく硬が強い ( stiffness ) 特徴がある。

#### 実施例 7-1

重量  $127\text{ g}/\text{m}^2$  の羊毛の布を塩化メチレンで清浄にした後  $1/100$  の比率の液を用いて蒸発温度において塩素化する。18の清浄にした毛織物を  $100\text{ ml}$  の水と  $0.1\text{ ml}$  の分析級 HClとの混合物中に入れる。5分の浸漬時間の後45度強度の活性塩素のジャベル水  $4\text{ ml}$  を加えそしてこれを30分間反応させる。

次いで2mlの亜硫酸水素ナトリウム溶液を加えそして15分後に流水による洗浄を行なう。この試料を実施例7-0のように次の成分を含む組成物中に浸す：

PAQ-3と称するポリマー	1 g
ハイドロゲン	1 g
界面活性剤 TA-1	1 g
NaCl	5 g
水 十分な量	100 g

50

#### 実施例 7-0

重量  $127\text{ g}/\text{m}^2$  で20たて糸/ $\text{cm}$  および17よこ糸/ $\text{cm}$  で構成する羊毛布を塩化メチレンで清浄にする。

この織物の試料を下記の組成を有する溶液に浸す：

ペルコセット 57	0.5 g
ペルシコル E5 (NaOH で100%程度まで中和する)	1 g
3.0モルの酸化エチレンを含むオキシエチレン化ニルフェノール (フェノール1モルにつき)	1 g
NaCl	4 g

水 十分な量

100 g

HClを用いてHClを7に調節しそしてカチオン系単位の当量対アニオン系単位の当量の比率 (CP/AP当量) は0.4である。

溶液比率は  $1/40$  であつて全体を環境温度に15分間保つ。試料を流水でゆすぎ洗いして炉中で60度で乾かす。

この織物の試料は処理浴中にポリマーが存在す

49

時はHClによつて7に調節する。

カチオン系単位の当量対アニオン系単位の当量の比率は0.7である。

処理後、試料は著しく硬が強い特徴がある。

#### 実施例 7-2

実施例7-1に示すようにして塩化メチレンで清浄にしそして次に塩素化した重量  $127\text{ g}/\text{m}^2$  の毛織物を20%強度の炭酸ナトリウム溶液で中和し洗い流水でゆすぐ。

この試料を実施例7-0のようにして下記成分を含む組成物中に浸す：

メルクオート 100	1 g
ペルシコル E5 (100%までNaOHで中和する)	1.5 g
3.0モルの酸化エチレンを含むオキシエチレン化ニルフェノール	1 g
NaCl	4 g
水 十分な量	100 g

時はHClによつて7に調節する。

カチオン系単位の当量対アニオン系単位の当量比は

51

0.4に等しい。

この場合にも処理した毛織物は著しく塵が強いことが観測される。

浴中の液体比率 $\frac{1}{40}$ を用い熱間かおよび冷間ににおいて種々の組成物中に織物を浸して上述したのと同様の結果を得る。織物を約70%の含浸量まで致りそして場合によつては炉中60°で乾かす。

乾燥は織物を120°Cで炉中に10分間置くことによつて実施することもできる。

#### 実施例73ないし76

実施例70ないし72に述べたようにして下記の組成物で洗いそして次に流水でゆすぐと毛織物の堅固さの増加が観測できる。

52

実施例	アニオニック ポリマー	カチオン系 ポリマー	カチオン系 ポリマー	界面活性剤	アルカリ 金属塩	CP/AP 当量
73	ガントレツ E8 425	2.5	AZA-1	0.5	TA-1	12.5 NaCl 4 0.5
74	SMA 1.000	1.10	AZA-1	1.9	TA-2	10 NaCl 4 0.4
75	ガントレツ E8 425	0.46	PAA-R45	2.54	TA-1	12.5 NaCl 4 3
76	ペルソコル E11	1.44	PAQ-2	1.56	TA-1	10 KCl 4 1

53

#### 実施例77から82まで

これらの実施例は下記に示すように(1)カチオン系ポリマー、(2)アニオニン系ポリマー、(3)アルカリ金属塩および(4)界面活性剤を含む均質な水性組成物による織維および織物の処理を例解する。

##### 織物:

ポリプロピレン 2.5D モンテジソン

ポリエステル チエロタン 3D/60

##### 織物:

白色試験織物 ナイロン (ポリアミド6.6)

白色試験織物 ターガル (ポリエステル)

白色試験織物 クライラー (ポリアクリロニトリル)

白色試験織物 サーモビル (ポリ塩化ビニル)

白色試験織物 リルサン (ポリアミド11)

白色試験織物 トリアセテート

白色試験織物 ピスコース

織物 100%木綿 (重量163g/m<sup>2</sup>、  
29横糸/cm、52上  
り糸/cm)。

織物 55%羊毛 (重量324g/m<sup>2</sup>、

45%ポリ 2.0横糸/cm、35より  
エステル 糸/cm)。

処理前に織維および織物は2%の洗剤(ニージンクールマンによつて販売されるコメタルBR)を含む溶液で洗い、多量の流水によつてゆすび後に環境温度において乾かした。

##### 組成物の適用:

試験織維と試験織物を環境温度において15分間組成物中(浴の比率40:1)に浸漬した。試験材料の一部はゆすぎそして別の部分はゆすがずに過剰の液体は一連のロール筒で致りそして次いで試験材料を乾かした。

ある場合には乾燥に続いて使用した材料およびポリマーの性質に許容できる温度および時間熱処理を行つた。

#### 実施例77

PAA-R 1

5 g

NaOH 1%によつて完全に中和したガントレツ  
E8 425

3 g

TA 1

1 g

54

55

NaCl	3 g
水 十分な量	100 g
pH = 8	

織物：

織物は15分間環境温度において40:1の浴比率で組成中に浸した。試験材料の半分は次に液体によつてゆすいだが残りの半分はゆすがずに十分浸つた(絞り度70%)。織物は絶て乾燥器中で強制空気によつて60°Cで30分間乾かした。

次の結果が観測された:

100%木綿織物：

ゆすいだものもゆすがなかつたものも織物の剛性が増したことが注意される。しかしゆすがなかいものの効果はより著しかつた。この剛性は使用した混合物中のものと同一の製品を含む溶液からそれぞれのポリマーを別々に使用して達成した剛性よりも優れている。

羊毛/ポリエスチル織物：

上記と同一の結果であるがしかし剛性の増加は木綿織物によるものよりも一層著しかつた。

56

カーテレチン E 4	0.5 g
メルクオート 100	0.25 g
ペルシコル E 5	0.5 g
NaCl	3 g
TA 2	10 g
水 十分な量	100 g

pH = 9.1(NaOH)

100%クライマー織物に適用したこの組成は剛性を極めて僅か増加させた。材料を引続きゆすぐか否かにかかわらず効果は匹敵する。

実施例 7-9

カーテレチン E 4	5 g
メルクオート 100	2.5 g
ペルシコル E 5	0.5 g
NaCl	5 g
NIC 33	5 g
水 十分な量	100 g

pH = 9.1(NaOH)

100%クライマー織物に適用したこの組成は剛性を極めて僅か増加させた。織物を突貫的にゆ

100%ナイロン織物：

結果は上と同一である。効果も木綿と同程度である。

100%ビニスコース織物：

極めて明確な結果でありして上記と同じタイプである。影響はゆすぎを行わない場合に極めて著しい。

クライマー織物：

効果は極めて著しく、ナイロンおよびビニスコースに対するものよりもさらに著しい。織物をゆすいでもゆすがなくても効果は実際上は同一である。

綿維：チエニタン・ポリエスチル：

綿維の試料は極めて僅か剛性が増加するがこれは組成物をゆすがない場合にはより緻密でそしてより強つて見える。

ポリプロピレン：

ポリエスチルについて得られる結果と同一である。

実施例 7-8

57

すがないとき、やゝ多くのその効果を示した。

実施例 8-0

PD 17 D	0.65 g
ガントレッジ E 6 425, NaClで 100%中和した	1 g
NaCl	5 g
サンドバン D T O酸	5 g
水 十分な量	100 g

pH = 8.9(NaOH)

100%木綿織物に適用したこの組成物は適用

後にゆすがなかつた場合には剛性を僅かに増加させた。繊物を炉中 100 °C で乾かした場合と同じ結果を得た。

### 実施例 8-1

ボリミン HS	1 g
ペルシコル E5	5 g
NaCA	5 g
アキレス LM 100	2.5 g
水 十分量	100 g

この組成物を羊毛ポリエステル織物(55/45)に適用すると適用後にゆすがなかつた場合に僅かに剛性の増加を与えた。織物を炉中100°Cで乾したときまたは既に乾いた材料を100°Cで10分間引継く熱処理に供して同一の結果を得た。

实施例 8-2

ボリミン HB	3	g
ダーベン #7	3	g
NACB	3	g
MI 170	1	g

が廻る。」

ペルシコル A-5 2.5% 強度中の粘度 1.6 cps および約 3,500 の分子量を有するアクリル酸ホモポリマーとコポリマーの混合物、アライドコロイドを含有する。

SMA-1,600 平均分子量 1,600 および 15  
% 強度中の粘度 1.7 cP を有するステレン／無水  
マレイン酸コポリマー、アルコケミカルカンパニー  
に販売する。

**ダーバン (DARVAN) #7** ポリメタクリル酸ナトリウム、スキンデアルゴルトが販売する。

カチオン系ポリマー

A Z A -1: ピペラジン、ジグリコールアミンおよびエピクロルヒドリンの4/1/5のモル比の重結合から得られるカテオン系生成物で実施例2のフランス特許第2,280,301号中に記載してある。

AZA-2: ピス-(クロロアセチル)-ビペラジンおよびビペラジンの当量による重結合から生じるカチオン系生成物である。

特開 昭55-59107(17)  
100g

pH = 9.5 (NaOH)  
100%ターガル礦物に適用したこの組成物は  
剛性を僅かに増加させた。適用後にゆすがをかつ  
き検査結果は上記したとおり

上記の実施例において使用した種々の略語および商品名を以下に略細に説明する。

アラオノヨガリス

ガントレツ ( GANTREZ ) ES 425 ポリ(メチル  
ビニルエーテル/マレイン酸)モノアセテルエステ  
ル、ゼオラルアルコリンが販売する。

28-29-30 酚酸ビニル/クロトン酸/ネオデカン酸ビニルターポリマー、ナショナルスタンチが販売する。

アリストフレックス (ARISTOFLEX) A 酢酸ビニル  
／クロトン酸／ポリエチレンジリコールのターポ  
リマー、ヘキストが板厚する。

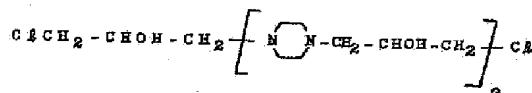
ベルシコル (VERSCOL) K11 分子量 10,000  
および 25% 強度の溶液中 1.000 cps の粘度を  
有するメタクリル酸ポリマー。アラビドロカイド

## PAA-1: アジピン酸とジェテレントリアミンとの当モル量の複合から生じる生成物

**TABLE-2:** 2モルのイタコン酸メチルと1モルのエチレンジアミンとの反応から生じる生成物とジエチレントリアミンとの重結合から生じる生成物である。

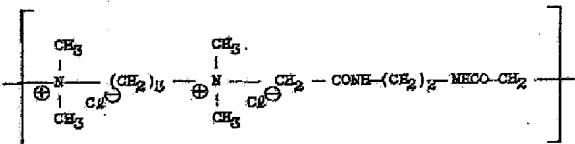
PAA-K1：ポリマー-PAA-1をエビクロルヒドリンで交叉結合して得るポリマーである（100モルのアミン基につき11モルのエビクロルヒドリン）。

PAA-R2： 次式のランダムオリゴマー交叉結合剤によるポリマー-PAA-1の交叉結合によつて得るポリマー。

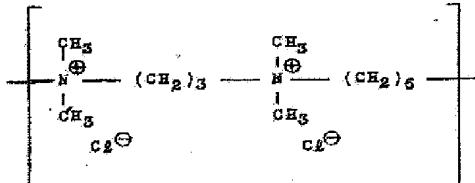


PAA-RA1：ポリマーPAA-R1を第三アルキルシリジルエーテルによつてアルキル化して生じるポリマー。

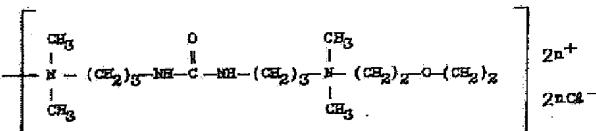
PAA-1: 次の式の反復単位を有するポリマー:



PAA-2: 次式の反復単位を有するポリマー:



PAA-3: 次式の反復単位を有するポリマー:



nは約6に等しい。

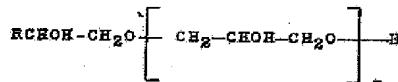
64

1、メルクが販売する。

ポリミン (POLYIMIN)H.S.: d<sub>20</sub>=約1.07および  
20%水溶液として粘度が500-1.000 cP  
のポリエチレンイミン、BASFが販売する。

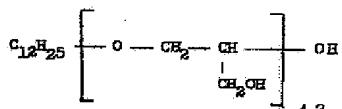
## 界面活性剤

TA-1:

R: C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>アルキル; n=3.5。

TA-2: 約60%の活性成分を含む溶液中のポリグリセロール化(4.2モル)ラウリルアルコールをベースとする非イオン系界面活性剤。

式(統計的):



TA-3: 次の統計的式の界面活性剤:

PAA-2A2: PAA-R1と称したポリマーのグリシドールによるアルキル化によって生じるポリマー。

PAA-2A3: ポリマーPAA-R1を塩化グリシジルトリメチルアンモニウムによってアルキル化して生じるポリマー。

このポリマーは下記の方法で従つて造る:

15.8g(即ち1.000摩当量のエポキシド)の塩化グリシジルトリメチルアンモニウムを20モル強度溶液中の1.314gのPAA-R1(1.123摩当量の塩基度)に加える。混合物を60°Cで2時間加熱しそして次に2立の水で薄める。

混合物はさらに2時間60°Cに保つ。

11.8%の活性成分を含む黄色溶液が得られる。

溶液の特性:

塩素数=0.34摩当量/g

塩基度=0.29摩当量/g

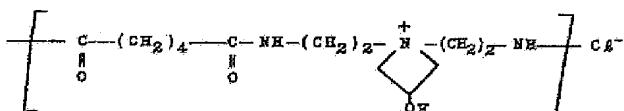
粘度(10%の活性成分を含む溶液中)25°Cにおいて: 14.7秒<sup>-1</sup>の速度傾度に対して0.24ボアズ。

63

ガフクオート(GARQUAT)755: 分子量1,000,000を有する第四ビニルビロリドンコポリマーでゼナルアニリンが販売する。

メルクオート(MERQUAT)550: 分子量&gt;500,000を有する塩化ジメチルジアリルアンモニウム/アクリルアミドコポリマー、メルクが販売する。

D-170: 次式のアジビン酸/エポキシプロピルージテレントリアミンコポリマーでヘーキュールスが販売する:



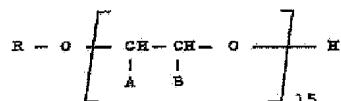
ポリクオート(POLYQUART)H: ポリグリコール-ポリアミン重結合物、ヘンケルが販売する。

カータレッティン(CARTARETINE)74: アジビン酸/ジメチルアミノ-ヒドロキシプロピルージテレントリアミンコポリマー、サンドスが販売する。

メルクオート(MERQUAT)100: 分子量100,000以下ジメチルジアリルアンモニウムホモポリマ

65

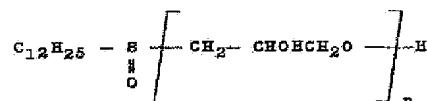
66



R : C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> アルキル； A および B の一つは水素を表わしそしてもう一つは

$-CH_2-S-CH_2-CHOHCH_2OH$  を表わす。

T A - 4 : 次式の界面活性剤：



nは統計的値2.5を有する。

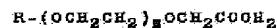
T A - 5 : T A - 4 のポリグリセロール化誘導体であるモルのグリセロールを含む。

界面活性剤 100 : ノニルフェニルポリグリセリルエーテル（10グリセリロキシ単位）。

BRIJ 55 : 23モルの酸化エチレンを含むポリ

特開昭55-59107(19)  
エチレングリコールラウリルエーテル。

アキボ (AKYPO) ELM 100 :

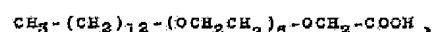


RはC<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> アルキル基の混合物でありそしてnは10に等しくチエミイが販売する。

トウイーン (TWEEN) 20 : 20モルの酸化エチレンを含むポリオキシエチレン化モノラクリン酸ソルビタン、アトラスが販売する。

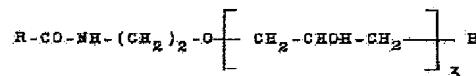
グルカマート (GLUCAMAT) SSE 20 : 20モルの酸エチレンを含有するポリオキシエチレン化ステアリン酸シクロース。

サンドバン DTC 次式の酸：



サンドズが販売する。

NIGO 33 : 次式の非イオン系界面活性剤：



R = コブラから誘導されたC<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> 基の混合物。

## 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 54 年特許願第 117836 号（特開昭  
55- 59107 号 昭和 55 年 5 月 2 日  
発行 公開特許公報 55- 592 号掲載）につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があ  
たので下記のとおり掲載する。 3 ( 2 )

Int. Cl.	識別記号	府内整理番号
A61K 7/06		8115-4C
	7/13	8115-4C
D06L 1/00		6791-4L
D06M 15/00		7107-4L

## 手 続 補 正 書

昭和 59 年 6 月 18 日

特許庁長官職

## 1. 事件の表示

昭和 54 年特許願第 117836 号

## 2. 発明の名称

繊維質物質処理用組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 氏名 ロレアル  
(名前)

## 4. 代理人

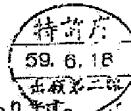
住所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目 2番 1 号  
新次手町ビルディング 331  
電話 (211) 3651 (代表)  
氏名 (6669) 清村皓

## 5. 補正命令の日付

昭和 59 年 6 月 18 日

## 6. 補正により増加する発明の数

## 7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄



## 8. 補正の内容 別紙のとおり

9.添付書類の目録 同時に審査請求書を提出しております。

## (1) 特許請求の範囲の欄を別紙の如く訂正する。

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 水性組成物の形であつて少なくとも一つのカチオン系ポリマー、少なくとも一つのアニオン系ポリマー、少なくとも一つのアルカリ金属塩および非イオン系であるかまたは一つまたは一つ以上の非イオン系基に加えて一つまたは一つ以上のカルボキシルまたはカルボキシレート基を含む少なくとも一つの界面活性剤を含むことを特徴とする繊維質物質の処理に好適な組成物。
- (2) 組成物が 5 ~ 8 の pH を有する特許請求の範囲第(1)項に記載の組成物。
- (3) カチオン系ポリマーおよびアニオン系ポリマーがそれぞれ 0.25 ~ 3 重量 % の量で存在する特許請求の範囲第(1)項に記載の組成物。
- (4) アルカリ金属塩が 0.25 ~ 8 重量 % の量で存在する特許請求の範囲第(1) ~ (3) 項の何れか 1 項に記載の組成物。
- (5) 界面活性剤が 1 ~ 5.0 重量 % の量で存在する特許請求の範囲第(1) ~ (4) 項の何れか 1 項に記載の組成物。

- (6) カチオン系ポリマー対アニオン系ポリマーの比率がカチオン系単位の当量対アニオン系単位の当量の比率で表わして 5 : 1 ~ 0.04 : 1 である特許請求の範囲第(1)~(5)項の何れか 1 項に記載の組成物。
- (7) アルカリ金属塩がハロゲン化物、硫酸塩、酢酸塩または乳酸塩である特許請求の範囲第(1)~(6)項の何れか 1 項に記載の組成物。
- (8) 水性組成物の形であつて少なくとも一つのカチオン系ポリマー、少なくとも一つのアニオン系ポリマー、少なくとも一つのアルカリ金属塩および非イオン系であるかまたは一つまたは一つ以上の非イオン系基に加えて一つまたは一つ以上のカルボキシルまたはカルボキシレート基を含む少なくとも一つの界面活性剤を含む組成物を用いて繊維質物質を処理する方法。
- (9) 適用後物質に水を加えてポリマーを物質上に沈殿させる特許請求の範囲第(8)項に記載の方法。
- (10) 組成物が洗髪剤、着色用製品、洗髪の前後、着色または漂白の前後またはパーマネントウェーブ

がけの前後に適用すべき意図のゆすぎ剤、プラスがけ用ゆすぎ剤または再組織化用ゆすぎ剤の形である人間の毛髪処理のための特許請求の範囲第(8)項に記載の方法。